

# MANUFACTURE OF VEHICLE WINDOW GLASS AND CERAMIC COLLAR COMPOSITION USED THE SAME

**Publication number:** JP3285844

**Publication date:** 1991-12-17

**Inventor:** CHIBA JIRO; MANABE TSUNEO

**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD

**Classification:**

- **International:** C03C8/12; C03C8/14; C03C10/00; C03C17/00;  
C03C17/04; C03C8/00; C03C10/00; C03C17/00;  
C03C17/02; (IPC1-7): C03C8/12; C03C17/04  
- **European:** C03C8/12; C03C8/14; C03C10/00K; C03C17/00B2;  
C03C17/04

**Application number:** JP19900087371 19900403

**Priority number(s):** JP19900087371 19900403

**Also published as:**



EP0459105 (A1)

EP0459105 (B1)

**Report a data error here**

## Abstract of JP3285844

**PURPOSE:** To prevent the sticking of a ceramic collar composition to a pressing die at the time of bending by a DBO method and to improve productivity by using a composition to be crystallized as a ceramic collar one to be baked on glass, welding this and thereafter executing crystallization.

**CONSTITUTION:** The prescribed part of flat glass is coated with a ceramic collar composition to be crystallized, and baking is executed to weld the above composition on the flat glass. Next, the above composition welded at 600 to 700 deg.C is crystallized, and after that, this flat glass is subjected to bending by a pressing apparatus provided in a furnace to obtain vehicle window glass. As the ceramic collar composition to be crystallized, the one in which inorganic components are constituted of, by weight, 5 to 30% colored heat-resistant pigment powder, 70 to 95% crystallized glass powder and 0 to 10% refractory filler, and in which the above crystallized glass powder contains, as essential components, 13 to 29% SiO<sub>2</sub>, 0.1 to 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 to 75% PbO and 4 to 20% TiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub> is used.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**Family list****8** family members for:**JP3285844**

Derived from 6 applications.

- 1 Process for coating and bending a glass plate and ceramic colour coating composition.**  
Publication info: **DE69103814D D1** - 1994-10-13
- 2 Process for coating and bending a glass plate and ceramic colour coating composition.**  
Publication info: **DE69103814T T2** - 1995-03-16
- 3 Process for coating and bending a glass plate and ceramic colour coating composition.**  
Publication info: **EP0459105 A1** - 1991-12-04  
**EP0459105 B1** - 1994-09-07
- 4 MANUFACTURE OF VEHICLE WINDOW GLASS AND CERAMIC COLLAR COMPOSITION USED THE SAME**  
Publication info: **JP2748647B2 B2** - 1998-05-13  
**JP3285844 A** - 1991-12-17 ←
- 5 PROCESS FOR PRODUCING A CURVED GLASS PLATE PARTIALLY COATED WITH A CERAMIC**  
Publication info: **KR192214 B1** - 1999-06-15
- 6 Process for producing a curved glass plate partially coated with a ceramic**  
Publication info: **US5244484 A** - 1993-09-14

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-285844

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)12月17日

C 03 C 17/04  
8/12Z 7003-4 G  
6570-4 G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 車両窓ガラスの製造法及びそれに使用するセラミックカラー組成物

⑯ 特 願 平2-87371

⑰ 出 願 平2(1990)4月3日

⑱ 発 明 者 千 葉 次 郎 神奈川県横浜市瀬谷区阿久和町3443  
 ⑱ 発 明 者 真 鍋 恒 夫 神奈川県横浜市磯子区杉田3-16-1  
 ⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 梅村 繁郎 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

車両窓ガラスの製造法及びそれに使用する  
セラミックカラー組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. 結晶化するセラミックカラー組成物を板ガラスの所定部位に塗布し、次いで 500～620℃の温度で焼成して該セラミックカラー組成物を板ガラスに融着し、次いで 600～700℃の温度で融着した該セラミックカラー組成物を結晶化し、次いで炉内に設けたプレス装置により曲げ加工する車両窓ガラスの製造法。

2. 無機成分が着色耐熱性顔料粉末5～30重量%と結晶化ガラス粉末70～95重量%と耐火物フィラー粉末0～10重量%とから成り、前記結晶化ガラス粉末は重量%表示で

SiO<sub>2</sub> 13～29  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1～5  
PbO 50～75

TiO<sub>2</sub> + ZrO<sub>2</sub> + SnO<sub>2</sub> 4～20  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～6  
Li<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 0～5  
MgO + CaO + SrO + BaO 0～5  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0～5  
F 0～2

からなる車両窓ガラスに焼付けるセラミックカラー組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は車両窓ガラスの製造法及びそれに使用するセラミックカラー組成物に関する。

## 〔従来の技術〕

従来より自動車の窓ガラス周辺あるいは中央部にセラミックカラー組成物をペースト化し、スクリーン印刷、乾燥し、曲げ加工工程にて焼き付けるいわゆる自動車用セラミックカラーペーストが普及している。

このセラミックカラーペーストはガラス周辺部に焼き付けることにより、着色不透明層を形

成し、ウレタンシーラントの紫外線による劣化防止あるいは電熱線の端子等が車外から透視できないようにする事が目的で用いられている。本用途の組成物は非晶質ガラスをベースとしたものあるいは結晶化タイプをベースとしたものに種々の耐熱性着色顔料を混ぜたものが知られている。しかし、近年自動車用窓ガラスの曲げ加工法が、生産性向上および曲げ加工精度の向上を目的に加熱炉内にプレス機を設け、曲げ加工を行なうDBO法と呼ばれる方式に生産形態が移行している。

DBO法にて従来より市販されているセラミックカラーペーストを使用するとプレス型（通常プレス型表面にはガラスクロス等の耐熱布が設けられている）にセラミックカラー組成物が付着し、いわゆる型離れ性が悪く生産性を低下する不具合が問題となっている。一方、型離れ性の改善法として、セラミックカラー組成物の表面もしくはプレス型表面に離型材を塗布形成することが有効であるが、これは工程数

の増加および離型材のコスト増等の面で問題となっている。

〔発明の解決しようとする問題点〕

本発明は従来技術が上記課題を解消し、離型性に優れたセラミックカラー組成物の提供を目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は結晶化するセラミックカラー組成物を板ガラスの所定部位に塗布し、次いで500～620℃の温度で焼成して該セラミックカラー組成物を板ガラスに融着し、次いで600～700℃の温度で融着した該セラミックカラー組成物を結晶化し、次いで炉内に設けたプレス装置により曲げ加工する車両窓ガラスの製造法及び無機成分が着色耐熱性顔料粉末5～30重量%と結晶化ガラス粉末70～95重量%と耐火物フィラー粉末0～10重量%とから成り、前記結晶化ガラス粉末は重量%表示で

$\text{SiO}_2$	13 ～ 29
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$	0.1 ～ 5

$\text{PbO}$	50 ～ 75
$\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	4 ～ 20
$\text{B}_2\text{O}_3$	0 ～ 6
$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0 ～ 5
$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	0 ～ 5
$\text{P}_2\text{O}_5$	0 ～ 5
F	0 ～ 2

からなる車両窓ガラスに焼付けるセラミックカラー組成物を提供するものである。

本発明の窓ガラスの製造法に当って使用するセラミックカラー組成物は加熱により板ガラスに結晶化して焼付けられるガラス粉末と顔料を主体としてこれに有機ビヒクルを含有させペースト化したものである。かかるセラミックカラー組成物の無成分としては、500～620℃の温度で板ガラスに融着し600～700℃で結晶化するものであればよく、具体的には後述するものが好ましい。

有機ビヒクルとしては通常使用されるエチルセルロース、アクリル樹脂、スチレン樹脂、

フェノール樹脂等の高分子を $\alpha$ -テルピネオール、ブチルカルビトール、アセテート、フタル酸エステル等の溶媒に溶解させたものが使用される。

また、板ガラスとしては通常の窓ガラスとして使用されるソーダ石灰-シリカガラスが用いられる。

かかるセラミックカラー組成物を、例えば自動車用フロントガラスであればその周縁部に塗布する。

次いで、かかるセラミックカラー組成物を塗布した板ガラスは、加熱炉に入れられ、500～620℃の温度でセラミックカラー組成物が板ガラスに融着する。この温度が500℃より低い場合セラミックカラー組成物の耐薬品性が低下するので好ましくなく、逆に620℃を越える場合は板ガラスとの融着強度が低下すると共に目的とする色調が発現されないのが好ましくない。

次いで、板ガラスは600～700℃の温度に加熱され、融着したセラミックカラー組成物を結

晶化する。この温度が 600℃より低い場合粘性流動が不十分となり板ガラスとの融着強度が低下するので好ましくなく、逆に 700℃を越える場合は、板ガラスをプレス装置に曲げ加工する際に、セラミックカラー組成物が型に融着するので好ましくない。

次いで、板ガラスは常法により炉内に設けられたプレス装置により曲げ加工される。この際プレス装置の型には、ガラス繊維の布が設けられてあり板ガラスはこの布を介して圧接される。

次にかかる車両窓ガラスの製造に好適なセラミックカラー組成物の組成範囲と限定理由を説明する。

無機成分のうち着色耐熱顔料粉末の含有量が 5 重量%より少ないと所望の濃さが得られない。一方、30%より多いとガラス分が少なくなり過ぎ所望の温度で焼き付かなくなる。望ましくは 7%～28%である。

かかる顔料としてはマグネタイトを主体とするもの、鉄マンガンの酸化物を主体とするもの、

化点が高くなり過ぎ好ましくない。75%より多いと化学的耐久性が悪くなり好ましくない。望ましくは 52～73%である。

$\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$  ; 結晶化および化学的耐久性向上のために必須であり、4%より少ないと所望の温度範囲で結晶化しないため好ましくない。20%より多いとガラス溶解時に失透するので好ましくない。望ましくは 6～18%である。

$\text{Ba}_2\text{O}$  ; 必須成分ではないが、フラックス成分として 6%まで導入しても構わない。6%を超えると化学的耐久性が悪くなり好ましくない。

$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  ; 必須成分ではないが、フラックス成分として 5%まで導入しても構わない。5%を超えると熱膨張係数が大きくなり好ましくない。

$\text{HgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$  ; 必須成分ではないが、溶解性の向上、熱膨張係数の制御の目的で 5%まで導入しても構わない。5

の、銅クロムの酸化物を主体とするものが例示される。

結晶化ガラス粉末の組成限定理由は次の通りである。

$\text{SiO}_2$  ; ガラスネットワークフォーマーであり、化学的、熱的、機械的特性を制御する為に必須。

13%より少ないと化学的耐久性に劣り好ましくない。29%より多いとガラス軟化点が高くなり過ぎ所望の曲げ加工温度でガラス表面に焼き付かない。望ましくは 15～27%である。

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$  ; 化学的耐久性の向上の為に必須である。

0.1%より少ないとその効果がない。5%より多いとガラスの軟化点の上昇により所望の温度で焼き付かない。望ましくは 0.5～4%である。

$\text{PbO}$  ; フラックス成分および結晶化成分として必須であり、50%より少ないとガラス軟

%を超えると化学的耐久性が悪くなる。

$\text{P}_2\text{O}_5$  ; 5%までであれば、化学的耐久性（特に耐酸性）向上の目的で導入して構わない。5%を超えるとガラス溶解時に失透し好ましくない。

$\text{F}$  ; 2%までであれば、化学的耐久性（特に耐酸性）向上の目的で導入して構わない。2%を超えるとガラス溶解時に失透するので好ましくない。

かかるガラス粉末は 570～700℃の温度域で、チタン酸鉛、珪酸鉛を主結晶として多量に析出する結晶化ガラスである。かかる温度域は車両用の窓ガラスであるソーダーライム-シリカガラスの曲げ加工する温度域に当る。それ故板ガラスの所望の部位に上記結晶化ガラス粉末を塗布し板ガラスを加熱曲げ加工すると、ガラス粉末も結晶化し、見掛け上粘度が高くなりプレス型に付着することはない。

また、0～20%の範囲で耐熱性耐火物フィラー粉末を熱膨張係数の制御、流動性の制御の

目的で使用しても構わない。20%を超えるとガラス分が少なくなり過ぎ、所望の温度で焼き付かない。

かかる耐火物フィラー粉末としては $\alpha$ -アルミナ、 $\alpha$ -石英、ジルコンコーゼライト、フォルステライトが例示される。

さらに、0~10%の範囲で金属酸化物または硼化合物を着色材あるいは離型材の目的で導入しても構わない。10%を超えるとガラス分が少なくなるため所望の温度で焼き付かない。かかる化合物を構成する金属としては、Ni, Sn, Ti, Mn, Fe, Cu, Ag, La, Zr, Co, Mo, Cr, Ceが例示される。

なお、前記の各材料の粉末の中心粒径は $0.1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、中心粒径が $0.1\mu\text{m}$ より小さいものは実質的に生産性悪く、高価となり好ましくない。 $10\mu\text{m}$ より大きいとペーストのスクリーン印刷性が悪くなり好ましくない。望ましくは $1\mu\text{m}$ ~ $6\mu\text{m}$ である。

粗混練の後、3本ロールミルによる均質分散を行ない、所望のペースト粘度に調整した。このようにして得られたペーストを用い、ガラス板上にスクリーン印刷・乾燥を行ない、約600~700℃の雰囲気の中投入し、板ガラスに焼き付けると同時にプレス型を押し付け、ガラスの曲げ加工を行ない、型離れ性の評価を実施した。ガラス板に焼き付き、且つ一方のプレス型に付着しない着色セラミックカラー材料は表中に示すとおり、本特許請求の範囲内のものが良い。比較として従来品を同時にテストしたが、その結果も併せて示したとおり不良すなわちプレス型に付着してしまう。

表中の特性評価方法と判定基準は次のとおり。

結晶化温度；DTAによる結晶化ピーク温度。

耐酸性；0.1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中に浸し、室温24時間後の表面状態の変質を肉眼にて評価し、全く変質なきものを○：良とし、外観変質の程度がやや認められるものを△と

#### 〔実施例〕

表1に掲げたガラス組成となるよう原料を調合・混合し、1400℃~1500℃の温度にて均質攪拌しながら溶解しガラス化した。次いで熔融ガラスを水砕またはフレーク化した後、ボールミル等により粉末とした。結晶化ガラスと耐熱性着色顔料あるいはフィラーとの混合はガラスを粉末化する際同時に混合も兼ねる方法でもガラスのみ粉末化し、ペースト化する際に混合する方法いずれでも差し支えない。

ガラス板に塗布形成する方法は、通常スクリーン印刷により行なわれるため、粉末は有機ビヒクルを用いてペースト化する必要がある。有機ビヒクルはエチルセルローズ、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、フェノール系樹脂等一般的な有機高分子樹脂を $\alpha$ -テルピネオール、ブチルカルビトールアセテート、フタル酸エステル系等の溶剤に均質溶解させたものを用いた。

ペーストは通常良く知られた方法、すなわち

し、明らかに変色あるいは離脱しているものを×；不良とした。

熱膨張係数；650℃、4分で焼成した焼結体の膨張係数を示す。

型離れ度；5mm厚の板ガラス上にスクリーン印刷により着色セラミックカラーペーストを印刷し、120℃、15分乾燥した後、700℃の炉中に直接投入し、約1kg/cm<sup>2</sup>の圧力にてプレス型を3分間押し付ける。その結果、プレス型に着色セラミックカラー組成物が全く付着しないものを；良：○とし、プレス型に付着するものを×；不良とした。

第 1 表

No.	1	2	3	4	5	6	7	比 較 例		
								A	B	C
1. ガラス組成 (wt%)										
SiO <sub>2</sub>	15	22	27	18	18	22	25	30	25	12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	1	0.5	2	2	2	2	6	3	1
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
PbO	72	63	52	70	68	56	63.5	50	55	0
TiO <sub>2</sub>	5	5	10	9	9	11	7	0	0	2
ZrO <sub>2</sub>	0	5	3	0	0.5	6	3	0	2	0
SnO <sub>2</sub>	1	0	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0	1	1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	5	0	0	2.5	0	10	8	20
Li <sub>2</sub> O	0	0	1	0	0	0.5	0	0	0	1
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0.5	0	1.5	0	0	1	0
K <sub>2</sub> O	2	0.5	0	0	0	0	0	1	2	0
MgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO	0	0	0	0	2	0	0	3	0	0
SrO	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
BaO	1	0	0	0	0	0	0	0	2.5	8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0
F	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0.5	0
ZnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	55
2. 配合比 (wt%)										
ガラス	70	75	92	88	78	88	79	75	70	75
顔 料	25	25	8	7	20	12	18	20	30	25
他、フィラー (材 質)	5 (タルミナ)	0	0	5 (タルコフ)	2 (タルコフ)	0	3 (タルミナ)	5 (タルミナ)	0	0
3. 特 性										
結晶化温度	680 ℃	650 ℃	690 ℃	620 ℃	630 ℃	650 ℃	670 ℃	非晶質	非晶質	650 ℃
耐 酸 性	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
熱膨張係数 (×10 <sup>-5</sup> /℃)	85	83	82	85	87	85	84	65	83	70
型 離 れ 度	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

## 〔発明の効果〕

本発明は曲げ加工時に型に付着しない生産性に優れた車両窓ガラスの製造法、それに使用され、D B O 法による曲げ加工時のプレス型に付着しない、いわゆる型離れ性の良好なセラミックカラー組成物を提供するものである。

代理人

緑村繁



名